

含氮配体 Co、Fe 配合物的合成、结构及性质

尹业高

(荆州师范专科学校化学系, 湖北荆州市 434100)

黄永德 张恭启

(香港大学化学系)

摘要 报导了四个单核 Co(II)和 Fe(II)的配合物 $[\text{Co}(\text{L1})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{L1})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (**2**), $[\text{Co}(\text{L2})](\text{ClO}_4)_2$ (**3**), 以及 $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**), (其中 L1 = 4'-苯基-2,2':6',2''-三联吡啶, L2 = N,N,N'-三-(2-(2-吡啶甲叉氨基)乙基)胺)的合成和性质,以及配合物 **1**、**3** 的晶体结构. 配合物 **1** 和 **3** 的晶体都属于单斜晶系. 它们的晶胞参数分别为:**1** $a = 1.0855(4)$ nm, $b = 1.6201(5)$ nm, $c = 2.5236(5)$ nm, $\beta = 92.63(2)^\circ$, $V = 4.433(1)$ nm³; **3** $a = 2.8351(8)$ nm, $b = 1.0670(3)$ nm, $c = 1.9255(5)$ nm, $\beta = 101.03(4)^\circ$, $V = 5.717(2)$ nm³. **2** 和 **4** 的氧化还原电位分别为 $E = 0.78$ V 和 0.63 V. 它们的 $d-d$ 跃迁吸收最大值分别位于 565 和 521 nm 处.

关键词: 三联吡啶, Schiff 碱, 钴(II), 铁(II)

学科代码: B030101

由于含氮配体对过渡金属离子具有较强的配位能力,而被广泛用于过渡金属配合物的合成及研究.对这些配合物研究的重要内容之一,是探讨配合物的结构与性质间的关系^[1].众所周知,配合物的性质,如氧化还原电位、 $d-d$ 跃迁能量等与配体和金属离子之间的相互作用有关^[2].迄今,已有许多特殊配合物体系的结构与性质的定量关系见诸报导^[3].本文通过两个含氮配体的 Co(II)、Fe(II)配合物的结构、电化学以及电子光谱的研究,进一步探讨了不同成键类型的相同配位原子对配合物的性质的影响.

1 实验部分

1.1 原料

三-(2-氨基乙基)胺、2-吡啶甲醛、乙酰吡啶等试剂均由 Aldrich 公司生产.苯甲醛以及 Co(II)、Fe(II)的高氯酸盐为市售化学纯,使用前未经任何处理.

1.2 测试

1988-10-25 收到初稿,1999-02-01 收到修改稿.联系人:尹业高.

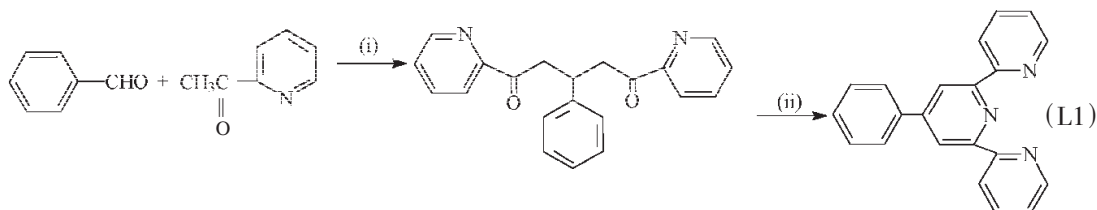
红外光谱在 Shimadzu IR-470 红外光谱仪上获得, 样品为 KBr 压片. 紫外光谱在 Milton Roy Spectronic 3000 diode array 光谱仪上测定. 样品为 $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙腈溶液. 质谱得自 Finnigan MAT 95 质谱仪. 伏安曲线由 Potentiostat/Galvanostat Model 273 记录. 在经过 CaH_2 和 KMnO_4 处理过的乙腈中, 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(t\text{-Bu})_4 \text{NPF}_6$ 为支持电解质, Ag/AgNO_3 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为参考电极, 扫描速度为 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 进行测定. 元素分析由英国 Butterworth 实验室进行. 样品测试前在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥 12 h. 晶体结构测定在 Enraf-Nonius CAD4 X 衍射仪上进行. 数据收集以 Mo-K_α 射线为幅射源, 采用 ω - 2θ 扫描方式进行. 结构分析由 MSC- 晶体结构分析软件包 TeXsan 完成. 用 Patterson 和 Fourier 方法求解, 继而经全矩阵最小二乘修正得到置信因子 $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; 加权函数 $R_w = [\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_w F_o^2]^{1/2}$.

1.3 合成

1.3.1 配体的合成

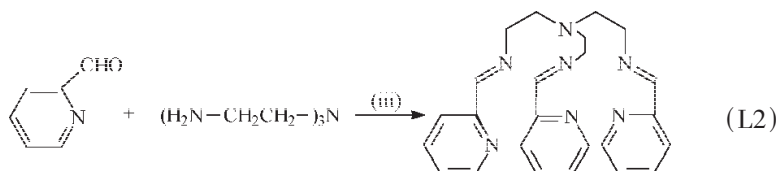
配体 L1 根据文献方法合成^[4]. 反应如下:

(i) NaOH , 乙醇/ H_2O (3:1), 室温. (ii) NH_4Ac , 乙醇/ H_2O (3:1), 回流



配体 L2 的合成反应如下:

(iii) 甲醇, 回流



1.3.2 配合物的合成

配合物 **1-4** 是由相应的配体与 10% 过量的金属高氯酸盐在甲醇中回流约 20 min 后, 冷却至室温. 加入乙醚使配合物沉淀. 将沉淀物用乙腈溶解, 室温下缓慢挥发, 得橙红色 (**1, 3**) 或深红色 (**2, 4**) 晶体. 配合物 **1-4** 的表征分析结果为

$[\text{Co}(\text{L1})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})$ **1** IR (δ): 1601, 1583, 1565, 1466, 1391, 1112, 796, 759; MS (FAB, +Ve): 776, 677; 元素分析 (%) 计算值 (实验值): C 57.58(57.65), H 3.60(3.44), N 10.69(10.92).

$[\text{Fe}(\text{L1})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ **2** IR (δ): 1606, 1581, 1565, 1468, 1386, 1085, 792, 760; MS (FAB, +Ve): 674; 元素分析 (%) 计算值 (实验值): C 56.57(56.33), H 3.59(3.81), N 9.22(9.43).

$[\text{Co}(\text{L2})](\text{ClO}_4)_2$ **3** IR (δ): 1653, 1646, 1597, 1447, 1080, 1042, 1009, 894, 873, 783, 750, 673, 623; MS (FAB, +Ve): 571, 472; 元素分析 (%) 计算值 (实验值): C 42.92(43.25), H 4.02(4.23), N 14.60(14.55).

[Fe(L2)](ClO₄)₂(H₂O) 4 IR (δ): 1655, 1649, 1597, 1487, 1449, 1385, 1306, 1225, 1085, 1042, 782, 622; MS (FAB, +Ve): 469; 元素分析(%) 计算值(实验值): C 40.91(41.16), H 4.40(4.04), N 13.92(13.67).

2 结果及讨论

配合物 **1** 和 **3** 的阳离子结构分别示于图 1 和图 2. 两个配合物的晶体学数据和部分键参数列于表 1 和表 2.

从图 1 可见, 配合物 **1** 中的 Co(II) 核由六个吡啶氮原子配位, 具有一个变形的八面体配位

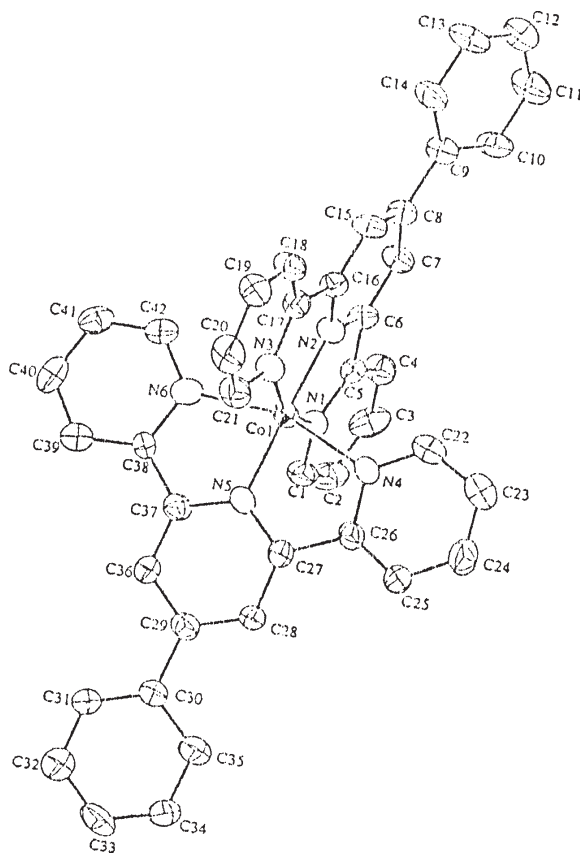


图 1 配合物 **1** 的阳离子结构

Fig. 1 The structure of the cation of complex **1**

环境. 由于多吡啶环系的刚性, 六个 Co-N 键键长有所不同. 端吡啶环上的氮原子与钴原子的距离 (0.2051 - 0.2122(5) nm) 比中间吡啶环上氮原子与钴原子的距离 (0.1914(5), 0.1933(5) nm) 远. 与 **1** 相似的是, 配合物 **3** (图 2) 中的 Co(II) 中心也由六个氮原子所配位, 而且也具有一个扭曲的八面体配位环境. 但是, **3** 中参与配位的六个氮原子有三个来自 Schiff 碱中的 C=N 键. 这些氮原子尽管和吡啶氮原子成键类型不同, 但它们至 Co(II) 中心的距离 (0.2110 - 0.2116(4) nm) 与吡啶氮原子至 Co(II) 中心的距离 (0.2180 - 0.2236(4) nm) 并没有说明性的差别. 然而, 同样是吡啶环上的氮原子, **3** 中的 N_{py}-Co 键键长 (0.2180 - 0.2236(4) nm) 却比 **1** 中的 N_{py}-Co (0.1914 - 0.2122(5) nm) 键键长略长. 这一差别可能与配体的结构差异或 (和) 吡啶环上的取代基的电子效应有关.

图 3 和图 4 所示分别为配合物 **2** 和 **4** 的循环伏安曲线. 测试在乙腈溶

液中进行. 样品浓度为 $n \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 从图 3 可见, 配合物 **2** 在 $E = 0.78 \text{ V}$ 处呈现一个接近可逆的氧化还原峰对. 两峰电流之比 i_a / i_{pc} 为 1. 峰电位之差 ΔE_p 约为 80 mV. 该峰对指属于配合物 [Fe(II)(L1)₂]²⁺ 和其氧化态 [Fe(III)(L1)₂]³⁺ 之间的电化学过程. 在向负电位方向的阴极扫描过程中, 观察到三个完全不可逆的还原峰. 这一曲线的特征与 [Fe(DPC(Cl))(PF₆)₂] 在乙腈溶液中有氧条件下的伏安扫描曲线的特征相似^[5]. 因此, 我们对这些峰作相似的指属. 即 -1.27 V 处的还原峰属于 O₂/O₂⁻ 电化学过程, -1.55 V 左右的还原峰属于配合物

的还原态的过氧化物生成. 而具有最负电位的峰电流可能为配体的还原过程. 与 $[\text{Fe}(\text{DPC}(\text{Cl}))(\text{PF}_6)_2]$ 的电化学行为不同的是: 在本实验中, 我们以零电位为阴极扫描始点, 阳极扫描过程中却没有观察到其氧化过程. 这一结果可能与过氧化物的扩散或分解有关. 配合物 **4** 在 $E = 0.63 \text{ V}$ 附近呈现一个属于 $[\text{Fe}(\text{III})(\text{L}2)]^{3+} / [\text{Fe}(\text{II})(\text{L}2)]^{2+}$ 的波对. 此循环满足 Nernst 条件. 两峰电流之比为 1, 两峰电位之差约为 60 mV . 在 -1.43 V 处, **4** 也给出了一个对应于氧分子氧化还原的过程. 曲线特征与溶氧的乙腈溶液的曲线特征相似^[1c]. **4** 在向更负电位的扫描过程中却没有观察到过氧化物的生成. 这可能与配合物的结构有关. 因为后者有一个帽型结构, 不利于过氧化物的生成. 比较 **2** 和 **4** 中铁的氧化还原电位, 前者的电位更正. 可见 **2** 的还原态较 **4** 的还原态更稳定. 由此说明 **2** 中的配体 L1 比 **4** 中的配体 L2 更具有受体性. 如果忽略两个配合物间结构上差异以及配体中吡啶氮原子的受-授电子能力的差异, 则可见 $\text{C}=\text{N}$ 上的 N 原子具有比吡啶 N 原子更强的给电子能力.

配合物 **2** 和 **4** 的电子光谱在可见区都给出一个属于 $d-d$ 跃迁的吸收. 前者的吸收在 565

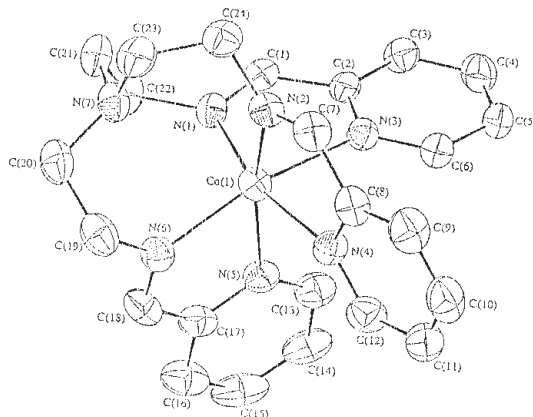


图 2 配合物 **2** 的阳离子结构

Fig. 2 The structure of the cation of complex **2**

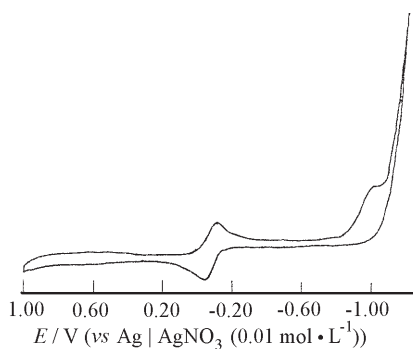


图 3 配合物 **2** 的 CV 曲线 ($7.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in CH_3CN)

Fig. 3 CV curve of complex **2** ($7.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in CH_3CN)

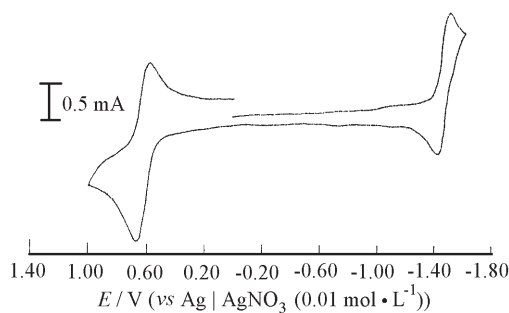


图 4 配合物 **4** 的 CV 曲线 ($7.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in CH_3CN)

Fig. 4 CV curve of complex **4** ($7.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in CH_3CN)

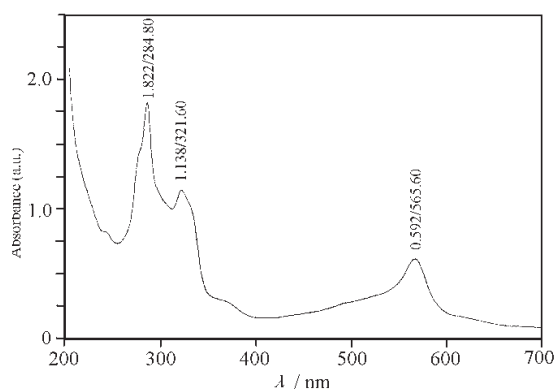


图 5 配合物 2 的紫外光谱

Fig. 5 UV-Vis spectrum of complex 2

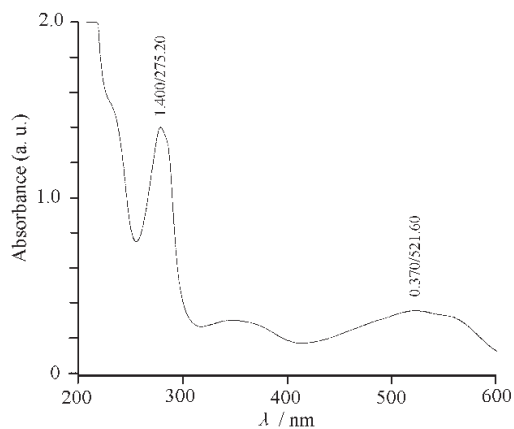


图 6 配合物 4 的紫外光谱

Fig. 6 UV-Vis spectrum of complex 4

表 1 配合物 1 和 3 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes 1 and 3

Crystal data	1	3
Crystal color, habit	orange, block	red, block
Dimension(mm)	0.20 × 0.20 × 0.25	0.20 × 0.25 × 0.20
Lattice type	monoclinic	monoclinic
<i>a</i> /nm	1.0855(4)	2.8351(8)
<i>b</i> /nm	1.6201(5)	1.0670(3)
<i>c</i> /nm	2.5236(4)	1.9255(3)
β /(°)	92.63(2)	101.03(3)
<i>V</i> /nm ³	4.433(1)	5.717(2)
<i>Z</i>	4	8
<i>D</i> /g · cm ⁻³	1.44	1.560
Space group	$P \frac{2_1}{n}$	$C \frac{2}{c}$
Scan rate((°) · min ⁻¹)	16.0	16.0
$2\theta_{max}$ /(°)	45.0	45.0
Reflections collected	6414	4074
Independant reflections	6038	3975
<i>R</i>	0.048	0.046
<i>R_w</i>	0.054	0.051

* The coordinates of nonhydrogen atoms and thermal parameters are available for readers.

表 2 配合物 1 和 3 的部分键参数

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of complexes 1 and 3

1		3	
Co - N(1)	0. 2122(5)	Co - N(1)	0. 2113(4)
Co - N(2)	0. 1933(5)	Co - N(2)	0. 2116(4)
Co - N(3)	0. 2101(5)	Co - N(3)	0. 2231(4)
Co - N(4)	0. 2056(5)	Co - N(4)	0. 2180(4)
Co - N(5)	0. 1914(5)	Co - N(5)	0. 2236(4)
Co - N(6)	0. 2051(5)	Co - N(6)	0. 2110(4)
N(1) - C(1)	0. 1336(8)	N(1) - C(1)	0. 1255(6)
N(1) - C(5)	0. 1357(7)	N(1) - C(22)	0. 1472(6)
N(2) - C(6)	0. 1362(7)	N(3) - C(2)	0. 1359(6)
C(1) - C(2)	0. 1385(9)	N(3) - C(6)	0. 1332(6)
C(2) - C(3)	0. 1368(9)	N(7) - C(21)	0. 1463(7)
C(3) - C(4)	0. 1368(9)	C(1) - C(2)	0. 1457(7)
C(4) - C(5)	0. 1393(8)	C(21) - C(22)	0. 1520(7)
C(5) - C(6)	0. 1470(8)		
C(6) - C(7)	0. 1382(8)	N(1) - Co - N(2)	102. 8(2)
C(7) - C(8)	0. 1382(8)	N(1) - Co - N(3)	76. 1(2)
C(8) - C(9)	0. 1498(8)	N(1) - Co - N(4)	164. 2(2)
		N(1) - Co - N(5)	87. 6(2)
N(1) - Co - N(2)	78. 5(2)	N(1) - Co - N(6)	101. 7(2)
N(1) - Co - N(3)	157. 2(2)	N(3) - Co - N(4)	88. 2(2)
N(1) - Co - N(4)	94. 4(2)	N(3) - Co - N(5)	87. 8(2)
N(1) - Co - N(5)	99. 8(2)	Co - N(1) - C(22)	132. 2(4)
N(1) - Co - N(6)	92. 1(2)	Co - N(3) - C(2)	111. 5(3)
N(2) - Co - N(4)	99. 0(2)	N(1) - C(1) - C(2)	120. 3(5)
N(2) - Co - N(5)	177. 9(2)	N(1) - C(22) - C(21)	108. 2(4)
N(2) - Co - N(6)	102. 0(2)	N(7) - C(20) - C(19)	109. 2(5)
Co - N(1) - C(1)	128. 8(5)	C(1) - N(1) - C(22)	119. 8(5)
Co - N(1) - C(5)	113. 2(4)	C(20) - N(7) - C(21)	115. 5(5)
Co - N(2) - C(6)	120. 1(4)		

nm 处给出一个尖峰(图 5). 而后者在 500 - 600 nm 区间给出一个具有两个可辨峰的宽吸收带(图 6). 最大吸收峰位于 522 nm 处. 比较两个配合物的 $d-d$ 跃迁的最大吸收的能量, 4 较 2 之为大. 可见 L2 是更强的配体. 这一推测与电化学实验得到结果——L2 是更强的电子给体——相一致. 将 2 和 4 的这一吸收能量与 $[\text{Fe}(\text{TPC})](\text{PF}_6)_2$ ^[6] 比较, 2 和 4 的吸收能量要低得多. 而在这些配合物中, 2、4 以及 $[\text{Fe}(\text{TPC})](\text{PF}_6)_2$ 都具有一个由六个 N 原子所配位的 Fe(II) 中心, 而 $[\text{Fe}(\text{TPC})](\text{PF}_6)_2$ 具有最大 Δ 值, 说明脂肪胺态 N 原子是比吡啶 N 原子和亚胺 N 原子更强的给体. 配合物 2 在 300 - 400 nm 区间给出一个肩峰. 而配合物 4 在此区间给出一个吸收峰于 $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$ 处. 吸收强度与 $d-d$ 跃迁吸收强度接近.

参 考 文 献

- 1 (a) McLachlan G A, Brudenell S J, Fallon G D, *et al.* *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**: 439; (b) Szulbinski W S, Warburton P R, Busch D H. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**: 5368; (c) Ramprasad D, Gilicinski A G, Makley T J, *et al.* *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**: 2841
- 2 Vaughan D H. *Comprehensive of Coordination Chemistry*, Oxford: England Pergamon, 1987, 479p
- 3 (a) Al-Salih T, Picket C J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**: 1255; (b) Bond A M, Darensbourg D J, Mocellin E, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**: 6827; (c) Gaudiello J G, Sharp P R, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**: 6373; (d) Klinger R J, Kochi J K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**: 5741
- 4 Farlow B, Nile T A, Walsh J L. *Polyhedron*, **1993**, **12**: 2891
- 5 Szulbinski W S, Warburton P R, Busch D H. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**: 297
- 6 Wiehardt K, Schoffmann E, Nuber B, *et al.* *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**: 4877

Syntheses, Crystal Structure and Properties of Co(II), Fe(II) Complexes with Aza-donating Ligand

Yin Yegao

(*Department of Chemistry, Jingzhou Teachers College, Hubei Jingzhou 434100*)

Wong Wingtak Cheung Kungkai

(*Department of Chemistry, The University of Hong Kong*)

Abstract Four mononuclear Co(II) and Fe(II) complexes ($[\text{Co}(\text{L}1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{L}1)_2](\text{ClO}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})$ (**2**), $[\text{Co}(\text{L}2)](\text{ClO}_4)_2$ (**3**), $[\text{Fe}(\text{L}2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) (L1 = 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine and L2 = *N, N, N*-tris(2-(2-pyridylmethylimino)ethyl)amine) were synthesized. The structures of complexes **1** and **3** were determined. Crystals of the two complexes belong to monoclinic space group and their cell parameters are: **1** $a = 1.0855(4)$ nm, $b = 1.6201(5)$ nm, $c = 2.5236(5)$ nm, $\beta = 92.63(2)^\circ$, $V = 4.433(1)$ nm³; **3** $a = 2.8351(8)$ nm, $b = 1.0670(3)$ nm, $c = 1.9255(5)$ nm, $\beta = 101.03(4)^\circ$, $V = 5.717(2)$ nm³. The redox potentials of complexes **2** and **4** are $E = 0.78$ V and 0.63 V, respectively and the maximal of their *d-d* transition absorption bands are located at 565 and 521 nm, respectively.

Keywords: Terpyridine, Schiff base, Cobalt(II), Iron(II)